



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 395 925
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90107159.7

(51) Int. Cl. 5: C01F 7/30, C09K 3/14

(22) Anmeldetag: 14.04.90

(30) Priorität: 19.04.89 DE 3912842
23.03.90 DE 4009299

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.11.90 Patentblatt 90/45

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE DK ES FR GB IT NL SE

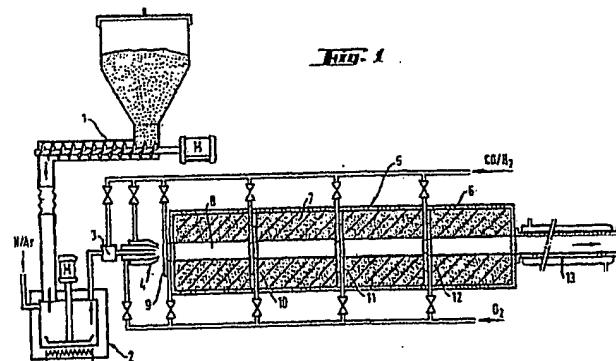
(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(72) Erfinder: Sextl, Gerhard, Dr.
Am Frohnbügel 11
D-8752 Gelselbach(DE)
Erfinder: Swarowsky, Herbert, Dr.
Zum Taubengarten 14 a
D-6460 Gelnhausen(DE)
Erfinder: Körfer, Martin
Hausmannstrasse 1
D-6450 Hanau(DE)
Erfinder: Kleinschmit, Peter, Dr.
Wildaustrasse 19
D-6450 Hanau 9(DE)
Erfinder: Schwarz, Rudolf, Dr.
Taunusstrasse 2
D-8755 Wasserlos(DE)

(54) Alpha-Aluminiumoxid und Verfahren zu seiner Herstellung.

(57) α -Aluminiumoxid mit einem α -Aluminiumoxidgehalt von 20 bis 80 Gew.-% mit einer spezifischen Oberfläche nach BET (DIN 66 131) von 5 bis 40 m²/g, nahezu isoliert vorliegenden Primärteilchen und einer Primärteilchenverteilung von ca. 20 bis 500 Nanometer, wird auf pyrogenem Wege hergestellt, indem man Aluminiumtrichlorid verdampft, mit einem Trägergas vermischt, dieses Gemisch in einer Sauerstoff/Brenngas-Flamme in ein Flammrohr verbrennt, in dem Flammrohr eine Temperatur von 1200 bis 1500 °C einhält oder bis auf 1700 °C erhöht und die Reaktionsabgase und das entstandene Produkt durch eine Kühlstrecke bekannter Bauart hindurchleitet und das Produkt auf bekannte Weise von den Reaktionsabgasen abtrennt.

EP 0 395 925 A1



α -Aluminiumoxid und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft α -Aluminiumoxid sowie das Verfahren zu seiner Herstellung.

α -Aluminiumoxid ist ein bekanntes Handelsprodukt. Es weist gröbere Partikel mit Durchmessern von mehreren Mikrometern und eine niedrige spezifische Oberfläche von $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$ auf.

Das bekannte α -Aluminiumoxid hat den Nachteil, daß es für manche Anwendungszwecke, wie zum Beispiel Polieren von empfindlichen Oberflächen oder elektronischen Verpackungen, zu grobkörnig ist.

In der älteren Anmeldung gemäß DE 38 27 898 wird beschrieben, wie man ein feinteiliges α -Aluminiumoxid durch thermische Nachbehandlung von α -Aluminiumoxid herstellen kann.

Eine direkte Synthese von α -Aluminiumoxid auf pyrogenem Wege ist nicht bekannt.

Gegenstand der Erfindung ist ein α -Aluminiumoxid, welches gekennzeichnet ist durch einen α -Aluminidegehalt von 20 bis 80 Gew.-%, eine spezifische Oberfläche nach BET (DIN 66 131) von 5 bis 40 m^2/g , nahezu isoliert vorliegenden Primärteilchen und einer Primärteilchenverteilung von ca. 20 bis 500 Nanometer.

Das erfindungsgemäße α -Aluminiumoxid kann die folgende Zusammensetzung haben:

20 bis 80 Gew.-% kristallines α -Aluminiumoxid

15 10 bis 50 Gew.-% Delta-Aluminiumoxid

10 bis 30 Gew.-% θ -Aluminiumoxid

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das α -aluminiumoxid die Primärteilchenverteilung gemäß Figur 2 aufweisen.

Das erfindungsgemäße α -Aluminiumoxid kann aufgrund seiner Teilchenfeinheit als Pollermittel für empfindliche Oberflächen, wie zum Beispiel bei Kontaktlinsen oder bei sogenannten Memory-Discs (Festspeicherplatten) in Computern, eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur pyrogenen Herstellung des α -Aluminiumoxides mit einem α -Aluminidegehalt von 20 bis 80 Gew.-%, mit einer spezifischen Oberfläche nach BET (DIN 66 131) von 5 bis 40 m^2/g , nahezu isoliert vorliegenden Primärteilchen und einer Primärteilchenverteilung von ca. 20 bis 500 Nanometer, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Aluminiumtrichlorid verdampft, mit einem Inert-Trägergas vermischt, durch ein auf eine Temperatur von über 250 °C beheiztes Rohr leitet, unmittelbar vor einem Brenner mit einem Brenngas in einer Mischkammer vermischt, die Mischung dem Brenner zuführt und in einem Flammenrohr verbrennt, dabei in dem Flammrohr eine Temperatur von 1200 bis 1500 °C, vorzugsweise von 1200 bis 1300 °C einhält oder gegebenenfalls bis auf 30 1700 °C erhöht, im Anschluß an das Flammrohr die Reaktionsabgase und das entstandene Produkt durch eine Kühlstrecke bekannter Bauart hindurchleitet und das Produkt auf bekannte Weise von den Reaktionsgasen abtrennt.

Eine derartige Kühlstrecke und Abtrennmethode werden bei der pyrogenen Herstellung von Metallloid bzw. Metalloxiden verwendet (vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, S. 464).

Als Brenngas kann man Wasserstoff oder Kohlenmonoxid einsetzen, wobei Kohlenmonoxid bevorzugt wird.

Als Inertträgergas kann man Stickstoff oder Argon oder andere Edelgase einsetzen.

Als Brenner kann ein System aus drei koaxialen Rohren verwendet werden, durch deren mittleres Rohr das verdampfte Aluminiumtrichlorid im Gemisch mit dem Brenngas geführt wird, während durch das mittlere Rohr Sauerstoff und durch das äußere Rohr weiteres Brenngas geführt wird.

Als Flammrohr kann man ein Stahlrohr verwenden, welches innen mit Aluminiumoxid-Zement ausgegos sen ist.

Die Temperatur in dem Flammrohr kann man mittels Nachbrennern, die aus ringförmig in dem Flammrohr angeordneten Düsen bzw. Ringdüsen bestehen, durch die zusätzliches Brenngas eingeführt wird, in dem Bereich von 1200 bis 1500 °C aufrechterhält oder bis auf 1700 °C erhöht.

In dem Flammrohr kann man 1 bis 4 ringförmig angeordnete Düsen oder Ringdüsen anordnen.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil auf, daß er die direkte Synthese von α -Aluminiumoxid auf AlCl_3 mit einer feinen Teilchenverteilung ermöglicht.

50 Die Primärteilchen des Produktes liegen nahezu isoliert vor und weisen eine Verteilung von ca 20 bis 500 Nanometer auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. erfindungsgemäß eingesetzte Flammrohr wird in der Zeichnung erläutert.

und in den Brenner 4, der aus drei konzentrisch angeordneten Röhren besteht, geführt. Die Flamme strömt bei der Verbrennung des Gemisches in der durch Sauerstoff und weiterem Brenngas gespeisten Flamme in das Flammrohr 5.

Das Flammrohr 5 besteht aus dem Stahlmantel 6, welches mit Aluminiumoxid-Zement 7 derart ausgegos-
5 sen ist, daß eine konzentrische Röhre 8 gebildet wird.

In dem Flammrohr 5 sind in vorgegebenen Abständen die Ringdüsen 9, 10, 11 und 12 angeordnet, über die zusätzliche Brenngas in die konzentrische Röhre 8 des Flammrohres 5 eingeleitet wird.

Die Reaktionsabgase sowie das Produkt werden durch die Kühlstrecke 13 geführt.

10

Beispiel:

In einem Verdampfer werden 1 kg/h AlCl_3 verdampft und mit 300 l/h Stickstoff zum Brenner gefördert. Das AlCl_3 wird im Brennerkern mit 2 m³/h Kohlenmonoxid vorgemischt. Im 1. Mantel werden 1,5 m³/h
15 Sauerstoff, in einem 2. Mantel nochmals 1 m³/h Kohlenmonoxid in die Flamme eingespeist. Die Reaktionsflamme brennt in ein Flammrohr gemäß Figur 1. Durch die Einleitung weiteren Brenngases und Sauerstoffs durch die Ringdüsen 9, 10 und 11 wird das Flammrohr auf einem Temperaturniveau von 1200 bis 1400 °C gehalten.

Das Gas-Feststoffgemisch wird in einer Kühlstrecke bekannter Bauart abgekühlt und der Feststoff
20 mittels Filtration oder Zylkon abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 0,38 kg Al_2O_3 pro Stunde. Man erhält ein Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche (DIN 66 131) von 21 m²/g und folgender Phasenverteilung:
ca. 70 % - α -Aluminiumoxid
ca. 20 % - δ -Aluminiumoxid
ca. 10 % - θ -Aluminiumoxid
25 kein gamma- und amorphes Aluminiumoxid

Die Größe der Primärteilchen liegt vorzugsweise im Bereich von 50 bis 200 nm.

Die elektronenmikroskopische Aufnahme (TEM) gemäß Figur 3 zeigt nahezu ausschließlich isoliert vorliegende, d. h., nicht aggregierte sphärische Primärteilchen. Diese Primärteilchen weisen - gemessen mit dem Cilas-Granulometer - die folgende Teilchengrößeverteilung auf:
30 Gesamtteilchenzahl (N) 2059
Teilchendurchmesser, Arithm. Mittel (DN) 104,54 (NM)
Teilchendurchmesser, über Oberfl. gemittelt (DA) 146,45 (NM)

35

40

45

50

55

Prozentuale Verteilung					
	Durchmesser	Anzahl	Anzahl %	Summe Anzahl %	Summe Gewichts %
	D (NM)	N	N %	SN %	SND3 %
5	29,780	15	0,729	0,729	0,010
	40,820	43	2,083	2,817	0,086
	51,860	123	5,974	8,791	0,529
10	62,900	199	9,665	18,456	1,808
	73,940	276	13,405	31,860	4,689
	84,980	216	10,491	42,351	8,113
	96,020	251	12,190	54,541	13,852
	107,060	212	10,296	64,837	20,571
15	118,100	181	8,791	73,628	28,271
	129,140	138	6,702	80,330	35,947
	140,180	118	5,731	86,061	44,341
	151,220	76	3,691	89,752	51,129
	162,260	54	2,623	92,375	57,087
20	173,300	51	2,477	94,852	63,942
	184,340	29	1,408	96,260	68,634
	195,380	18	0,874	97,135	72,101
	206,420	15	0,729	97,863	75,509
	217,460	5	0,243	98,106	76,837
25	228,500	6	0,291	98,397	78,685
	239,540	7	0,340	98,737	81,170
	250,580	5	0,243	98,980	83,202
	261,620	2	0,097	99,077	84,127
	272,660	7	0,340	99,417	87,792
30	283,700	2	0,097	99,514	88,971
	294,740	1	0,049	99,563	89,632
	305,780	2	0,097	99,660	91,109
	316,820	2	0,097	99,757	92,752
	327,860	2	0,097	99,854	94,572
35	338,900	1	0,049	99,903	95,577
	405,140	1	0,049	99,951	97,295
	471,380	1	0,049	100,000	100,000

40

Ansprüche

45 1. α -Aluminiumoxid, gekennzeichnet durch einen α -Aluminiumoxidgehalt von 20 bis 80 Gew.-%, eine spezifische Oberfläche nach BET (DIN 66 131) von 5 bis 40 m^2/g , nahezu isoliert vorliegenden Primärteilchen und einer Primärteilchenverteilung von ca. 20 bis 500 Nanometer.

50 2. Verfahren zur pyrogenen Herstellung von α -Aluminiumoxid mit einem α -Aluminiumoxidgehalt von 20 bis 80 Gew.-%, mit einer spezifischen Oberfläche nach BET (DIN 66 131) von 5 bis 40 m^2/g , nahezu isoliert vorliegenden Primärteilchen und einer Primärteilchenverteilung von ca. 20 bis 500 Nanometer, dadurch gekennzeichnet, daß man Aluminiumtrichlorid verdampft, mit einem Inertgas-Trägerstrom vermischt, durch ein auf eine Temperatur von über 250 °C beheiztes Rohr leitet, unmittelbar vor einem Brenner mit einem Brenngas in einer Mischkammer vermischt, die Mischung dem Brenner zuführt und in ein Flammrohr verbrennt, dabei in dem Flammrohr eine Temperatur von 1200 bis 1500 °C, vorzugsweise von 1200 bis 1300 °C einhält oder gegebenenfalls bis auf 1700 °C erhöht, im Anschluß an das Flammrohr die Reaktionsabgase und das entstandene Produkt durch eine Kühlstrecke bekannter Bauart hindurchleitet und das Produkt auf bekannte Weise von den Reaktionsabgasen abtrennt.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Brenner ein System aus drei koaxialen Rohren verwendet, durch deren mittleres Rohr das verdampfte Aluminiumtrichlorid im Gemisch mit dem Brenngas geführt wird, während durch das mittlere Rohr Sauerstoff und durch das äußere Rohr weiteres Brenngas geführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Flammrohr ein Stahlrohr verwendet, welches innen mit Aluminiumoxid-Zement ausgegossen ist.
6. Verfahren nach Anspruch 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur in dem Flammrohr mittels Nachbrennern, die jeweils aus ringförmig in dem Flammrohr angeordneten Düsen bzw. Ringdüsen bestehen, durch die zusätzliches Brenngas eingeführt wird, in dem Bereich von 1200 bis 1500 °C aufrechterhält oder gegebenenfalls bis 1700 °C erhöht.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man in dem Flammrohr 1 bis 4 ringförmig angeordnete Düsen oder Ringdüsen angeordnet hat.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

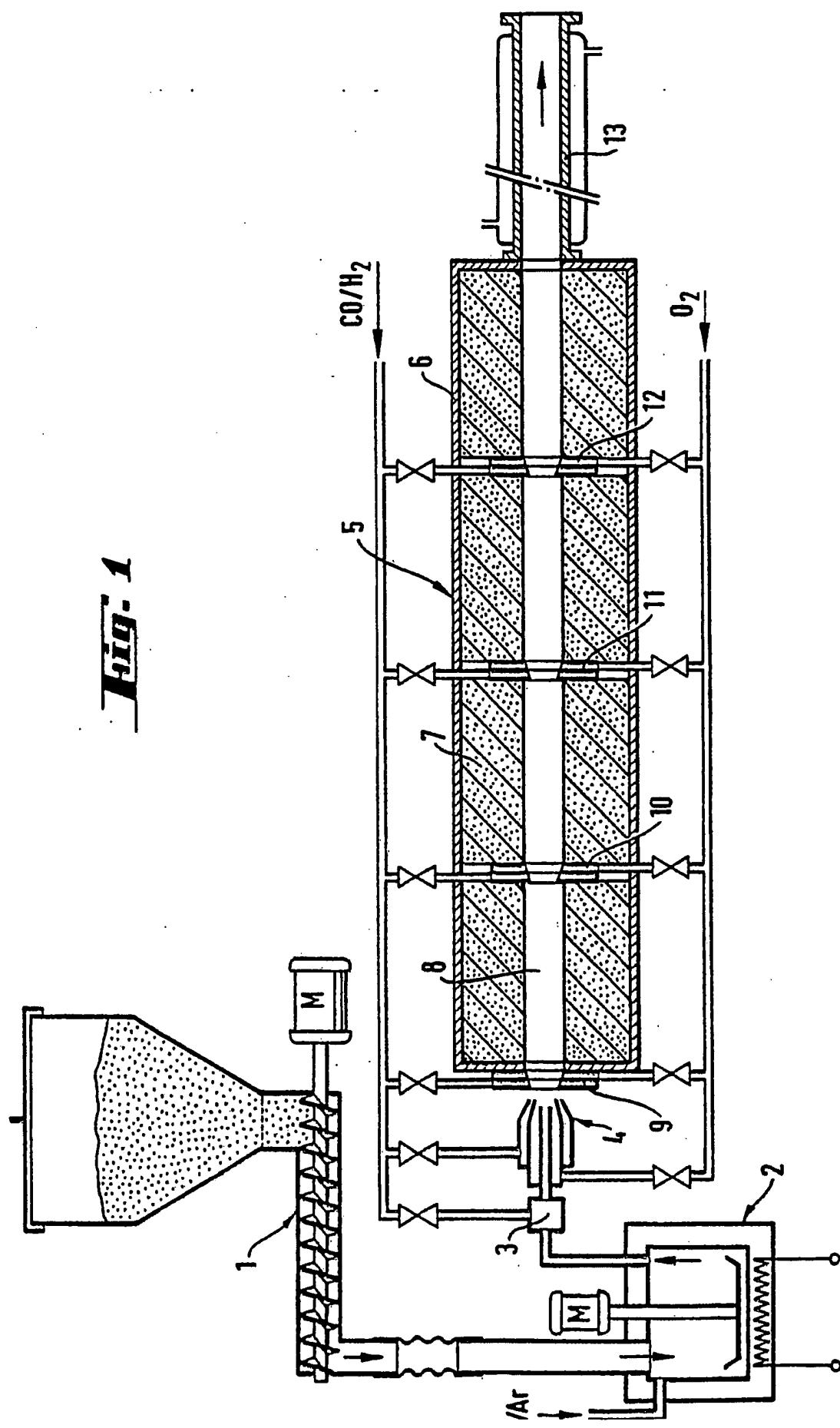
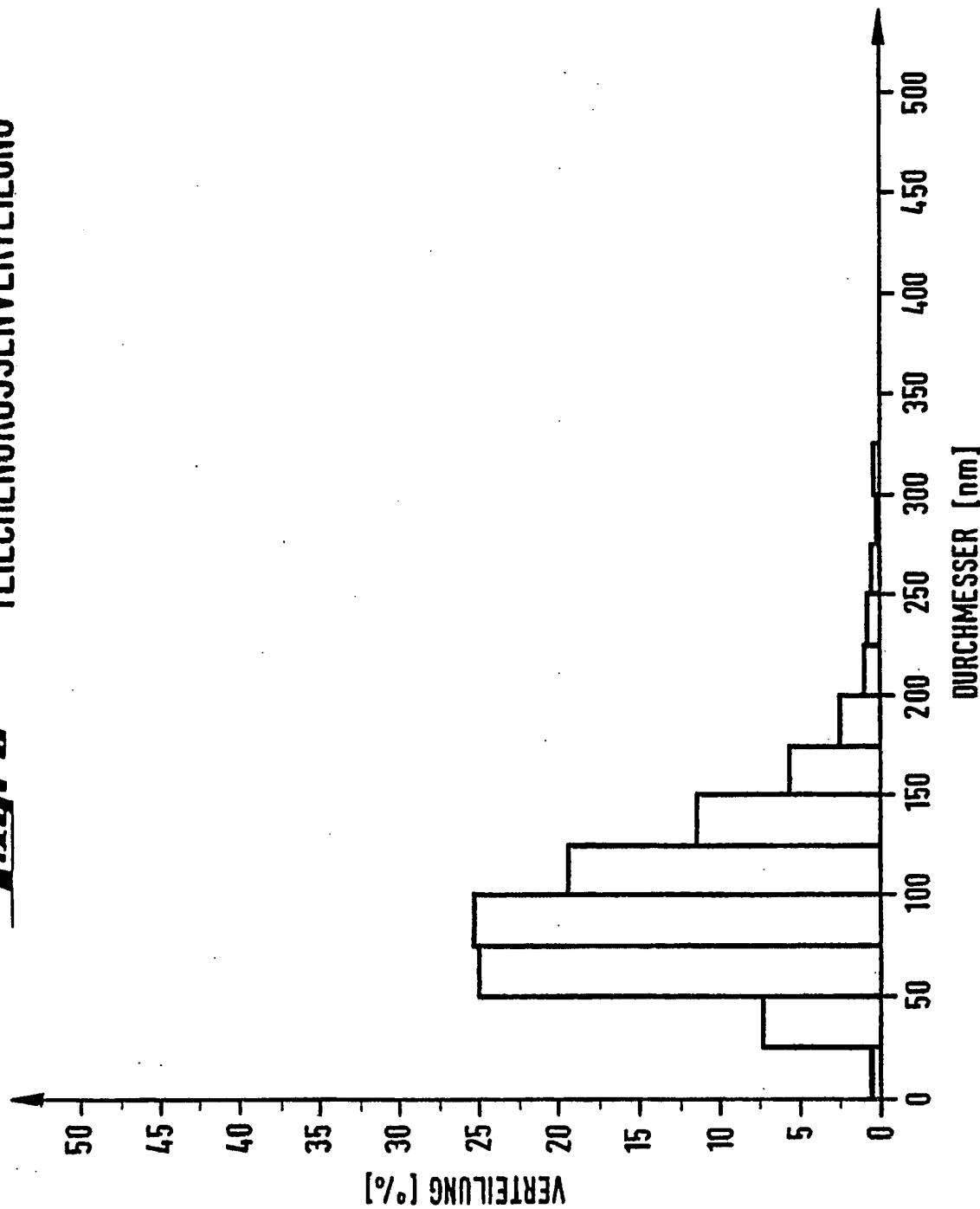


Fig. 2 TEILCHENGRÖSSENVERTEILUNG



EP 0 395 925 A1

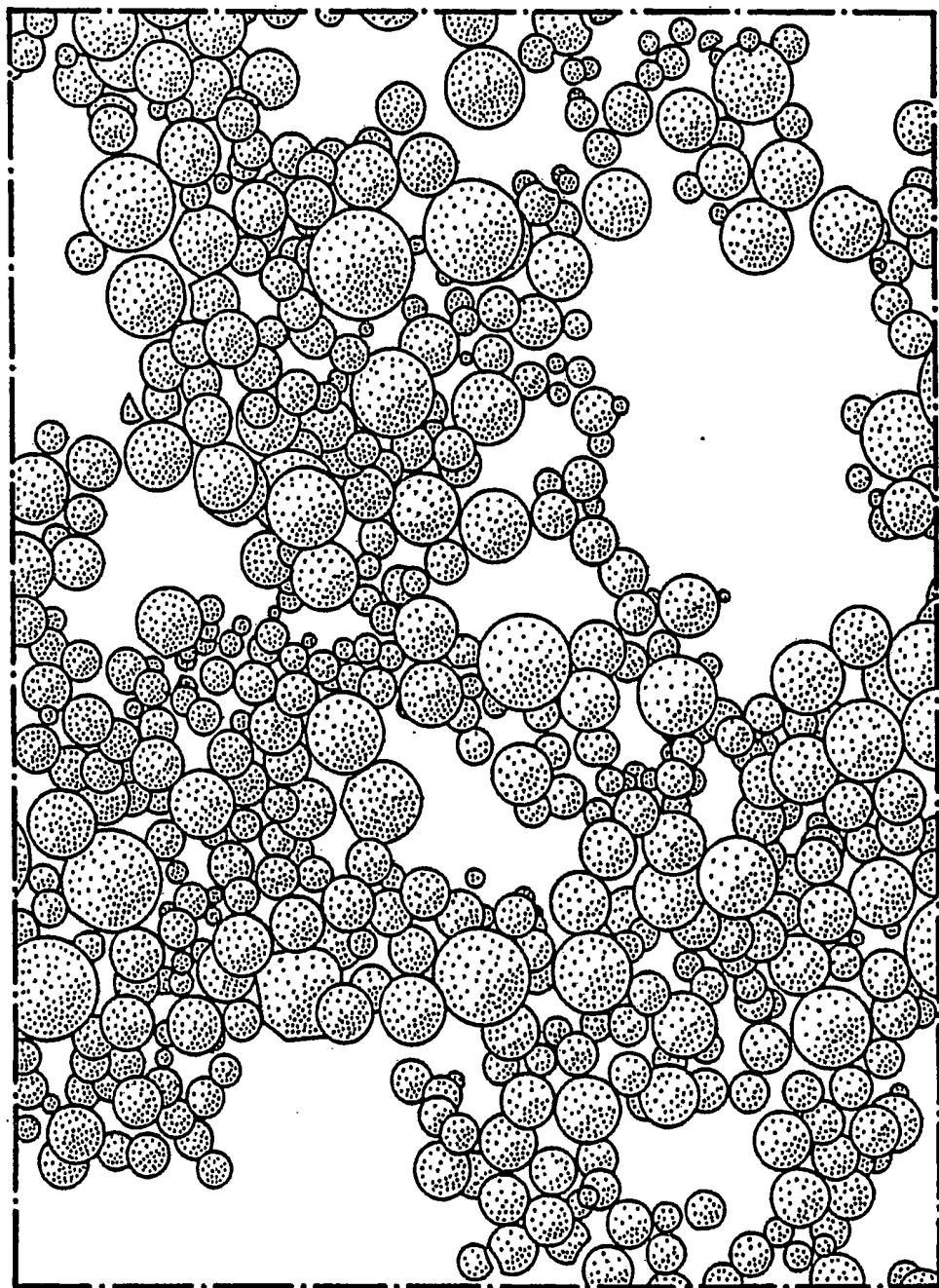


Fig. 3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 7159

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	GB-A-2184715 (LAPORTE IND.) * Seite 4, Zeilen 49 - 55; Anspruch 13 * -----	1	C01F7/30 C09K3/14
P, X	EP-A-318102 (PHILIPS PATENTVERWALTUNG) * das ganze Dokument *	1, 2	
A	DE-C-947788 (SAUREFABRIK SCHWEIZERHALL) * Seite 2, Zeilen 46 - 57 *	2	
A	* Seite 3, Zeilen 78 - 82 *	3	
A	* Figur 5 *	4	
A	FR-A-1054385 (SAUREFABRIK SCHWEIZERHALL) * Figuren *	4	
A	DE-A-2060613 (BAYER) * Ansprüche 1, 3 *	5	
A	GB-A-1145344 (FABR. PROD. CHIM. DE THAN ET DE MULHOUSE)		
A	US-A-3235332 (WOODHALL) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)
			C01F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	21 AUGUST 1990		ZALM W.E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		